

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-185806

(43)Date of publication of application : 09.07.1999

51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/02

H01M 4/58

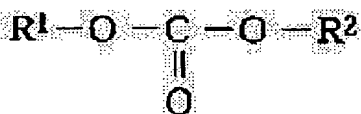
(21)Application number : 09-347778

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

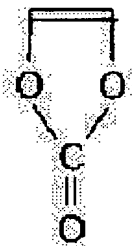
(22)Date of filing : 17.12.1997

(72)Inventor : TAKAHASHI MASATOSHI
YASUTAKE ZENSAKU

(54) LITHIUM ION BATTERY



I



II

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance a storage characteristic and a cycle characteristic without decreasing initial characteristics by including an unsymmetric linear carbonate represented by the specified formula and a cyclic carbonate having a double bond represented by the specified formula as the solvent of an organic electrolyte.

SOLUTION: An unsymmetric linear carbonate represented in the formula [chemical formula 1] (R^1 and R^2 represent an alkyl group, and $\text{R}^1 \neq \text{R}^2$) and a cyclic carbonate having a double bond represented by the formula [chemical formula 2] are included as the solvent of an organic electrolyte. R^1 and R^2 in the

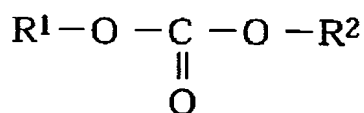
formula represent an alkyl group having 1-3 carbon atoms, the ratio of the unsymmetric linear carbonate to the organic electrolyte is 10-80 volume. %, and the ratio of the cyclic carbonate having a double bond to the organic electrolyte excluding the cyclic carbonate having the double bond is 0.1-5 wt.%. Forming of a nonconductor film on the surface of a negative electrode is retarded, and drop in initial characteristics is prevented.

CLAIMS

[Claim(s)]

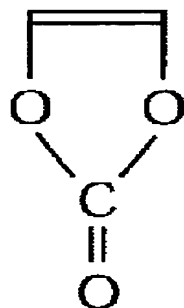
[Claim 1] The lithium ion battery characterized by containing the unsymmetrical linear carbonate shown in the following Formula 1, and the annular carbonate which has the double bond shown in the following Formula 2 as a solvent of said organic electrolytic solution in a lithium ion battery equipped with a positive electrode, the negative electrode with which d value (d002) in a lattice plane (002) side uses a less than 3.40Å graphite system carbon material as a negative electrode ingredient, and the organic electrolytic solution.

[Formula 1]



[-- however, R1 and R2 express an alkyl group, and are R1 ≠ R2.]

[Formula 2]



[Claim 2] R1 and R2 in the above Formula 1 Lithium ion battery according to claim 1 which is the alkyl group of carbon numbers 1-3.

[Claim 3] The lithium ion battery according to claim 1 or 2 whose rate of contents in said organic electrolytic solution of said unsymmetrical linear carbonate is ten to 80 volume %.

[Claim 4] The lithium ion battery according to claim 1 or 2 whose rate of annular carbonate of having said double bond to said organic electrolytic solution except the annular carbonate which has said double bond is 0.1 - 5 % of the weight.

[Claim 5] The lithium ion battery according to claim 1 or 2 whose contents in said organic electrolytic solution of said unsymmetrical linear carbonate is ten to 80 volume % and whose rate of annular carbonate of having said double bond to said organic electrolytic solution except the annular carbonate which has said double bond is 0.1 - 5 % of the weight.

[Claim 6] The lithium ion battery according to claim 1, 2, 3, 4, or 5 said whose unsymmetrical linear carbonate is methylethyl carbonate and whose annular carbonate

which has said double bond is vinylene carbonate.

[Claim 7] The lithium ion battery according to claim 1, 2, 3, 4, 5, or 6 with which ethylene carbonate is further contained in said organic electrolytic solution.

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平 1 1 - 1 8 5 8 0 6

(43)公開日 平成11年(1999)7月9日

(51)Int. Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40
4/02
4/58

H 0 1 M 10/40
4/02
4/58

A
D

審査請求 未請求 請求項の数 7

O L

(全 1 0 頁)

(21)出願番号 特願平9-347778

(22)出願日 平成9年(1997)12月17日

(71)出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72)発明者 高橋 昌利

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋
電機株式会社内

(72)発明者 安武 善作

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋
電機株式会社内

(74)代理人 弁理士 大前 要

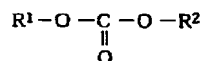
(54)【発明の名称】 リチウムイオン電池

(57)【要約】

【課題】 初期特性を低下させることなく、保存特性とサイクル特性とを向上させることができるリチウムイオン電池を提供することを目的としている。

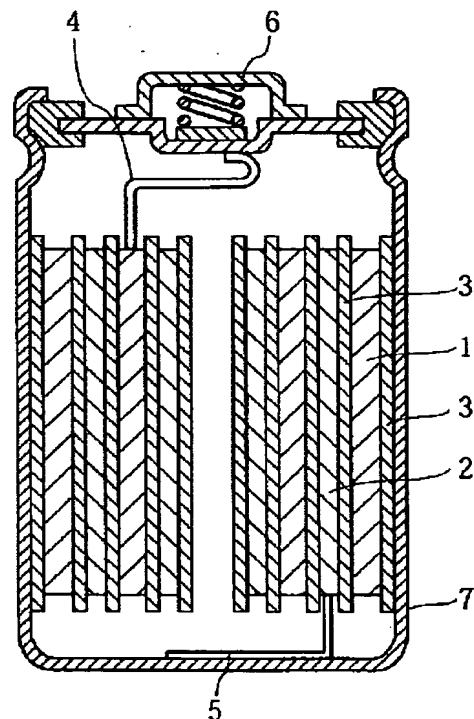
【解決手段】 正極1と、格子面(002)面におけるd値(d_{002})が3.40Å未満の黒鉛系炭素材料を負極材料とする負極2と、有機電解液とを備えるリチウムイオン電池において、前記有機電解液の溶媒として、下記化1に示す非対称鎖状カーボネートと、下記化2に示す二重結合を有する環状カーボネートとが含まれていることを特徴とするリチウムイオン電池。

【化1】



〔但し、 R^1 及び R^2 はアルキル基を表し、且つ $\text{R}^1 \neq \text{R}^2$ である。〕

【化2】

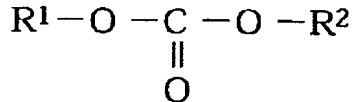


【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極と、格子面（002）面における d 値（ d_{002} ）が 3.40 Å 未満の黒鉛系炭素材料を負極材料とする負極と、有機電解液とを備えるリチウムイオン電池において、

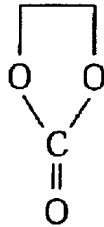
前記有機電解液の溶媒として、下記化 1 に示す非対称鎖状カーボネートと、下記化 2 に示す二重結合を有する環状カーボネートとが含まれていることを特徴とするリチウムイオン電池。

【化 1】



〔但し、 R^1 及び R^2 はアルキル基を表し、且つ $\text{R}^1 \neq \text{R}^2$ である。〕

【化 2】



【請求項 2】 前記化 1 における R^1 及び R^2 は、炭素数 1～3 のアルキル基である、請求項 1 記載のリチウムイオン電池。

【請求項 3】 前記非対称鎖状カーボネートの前記有機電解液中に占める割合が 10～80 体積％である、請求項 1 又は 2 記載のリチウムイオン電池。

【請求項 4】 前記二重結合を有する環状カーボネートを除く前記有機電解液に対する前記二重結合を有する環状カーボネートの割合が 0.1～5 重量％である、請求項 1 又は 2 記載のリチウムイオン電池。

【請求項 5】 前記非対称鎖状カーボネートの前記有機電解液中に占める割合が 10～80 体積％であり、前記二重結合を有する環状カーボネートを除く前記有機電解液に対する前記二重結合を有する環状カーボネートの割合が 0.1～5 重量％である、請求項 1 又は 2 記載のリチウムイオン電池。

【請求項 6】 前記非対称鎖状カーボネートがメチルエチルカーボネートであり、前記二重結合を有する環状カーボネートがビニレンカーボネートである、請求項 1、2、3、4 又は 5 記載のリチウムイオン電池。

【請求項 7】 前記有機電解液に、さらにエチレンカーボネートが含まれている、請求項 1、2、3、4、5 又は 6 記載のリチウムイオン電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、リチウムイオン電池に係わり、詳しくは保存特性及びサイクル特性の改善を目

的とした、有機電解液の改良に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 近年、コークス、黒鉛等の炭素材料が、可撓性に優れること、樹枝状の電析リチウムの成長に因る内部短絡の虞れが無いことなどの理由から、従前の金属リチウムに代わりリチウムイオン電池の新しい負極材料として提案されている。

【0003】 このように、負極材料として炭素材料を用いた電池では、有機電解液の種類により電池特性が大きく変化することが知られている。この場合、有機電解液にメチルエチルカーボネート等の非対称鎖状カーボネートを用いると、初期特性を向上させることができる。

【0004】 しかしながら、炭素材料〔特に、格子面（002）面における d 値（ d_{002} ）が 3.40 Å 未満の黒鉛系炭素材料〕を負極材料として用い、且つ、メチルエチルカーボネートを有機電解液の溶媒として用いた場合には、長期保存或いは充放電サイクルを繰り返した際、メチルエチルカーボネートが炭素材料から成る負極表面上でエステル交換反応を起こすため、負極表面上に不導体皮膜が形成される。このため、保存特性やサイクル特性が低下するという課題を有していた。

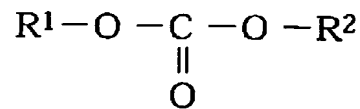
【0005】 本発明は、以上の事情に鑑みなされたものであって、初期特性を低下させることなく、保存特性とサイクル特性とを向上させることができるリチウムイオン電池を提供することを目的としている。

【0006】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するための本発明に係るリチウムイオン電池は、正極と、炭素材料を負極材料とする負極と、有機電解液とを備えるリチウムイオン電池において、前記有機電解液の溶媒として、下記化 3 に示す非対称鎖状カーボネートと、下記化 4 に示す二重結合を有する環状カーボネートとが含まれていることを特徴とする。

【0007】

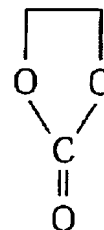
【化 3】



〔但し、 R^1 及び R^2 はアルキル基を表し、且つ $\text{R}^1 \neq \text{R}^2$ である。〕

【0008】

【化 4】



【0009】上記構成の如く、非対称鎖状カーボネートの他に二重結合を有する環状カーボネートが有機電解液に含まれていれば、二重結合を有する環状カーボネートと炭素材料から成る負極とが優先的に反応して、負極表面に良質の皮膜 (Li_2CO_3) が生成される。したがって、非対称鎖状カーボネートの存在に起因する負極表面上の不導体皮膜の形成が抑制されるので、保存特性やサイクル特性を向上させることができる。また、非対称鎖状カーボネートを含有しているので、初期特性が低下するようなことはない。

【0010】更に、炭素材料の d_{002} が 3.40 \AA 未満の結晶性の高い高容量の炭素材料を用いた場合には、エステル交換反応が特に生じ易くなるので、本発明の効果が十分に発揮される。かかる結晶性の高い炭素材料としては、天然黒鉛及び人造黒鉛等が例示される。

【0011】また、請求項2記載の発明は、請求項1記載の発明において、前記化1における R^1 及び R^2 は、炭素数1～3のアルキル基であることを特徴とする。このように、化1における R^1 及び R^2 が炭素数1～3のアルキル基であれば、上記効果が一層発揮される。

【0012】また、請求項3記載の発明は、請求項1又は2記載の発明において、前記非対称鎖状カーボネートの前記有機電解液中に占める割合が10～80体積%であることを特徴とする。このように規制するのは、非対称鎖状カーボネートの有機電解液中に占める割合が10体積%未満では、添加効果が不十分であるため初期容量の低下を招来する一方、80体積%を超えた場合にも、やはり初期容量の低下を招来するからである。

【0013】また、請求項4記載の発明は、請求項1又は2記載の発明において、前記二重結合を有する環状カーボネートを除く前記有機電解液に対する前記二重結合を有する環状カーボネートの割合が0.1～5重量%であることを特徴とする。このように規制するのは、二重結合を有する環状カーボネートを除く有機電解液に対する二重結合を有する環状カーボネートの割合が0.1重量%未満では、添加効果が不十分であるため保存特性やサイクル特性の低下を招来する一方、5重量%を超える、初期容量の低下を招来するからである。

【0014】また、請求項5記載の発明は、請求項1又は2記載の発明において、前記非対称鎖状カーボネートの前記有機電解液中に占める割合が10～80体積%であり、前記二重結合を有する環状カーボネートを除く前記有機電解液に対する前記二重結合を有する環状カーボネートの割合が0.1～5重量%であることを特徴とする。上記請求項4及び5で示す理由と同様のことにより、このように規制するのが望ましい。

【0015】また、請求項6記載の発明は、請求項1、2、3、4又は5記載の発明において、前記非対称鎖状カーボネートがメチルエチルカーボネートであり、前記二重結合を有する環状カーボネートがビニレンカーボネ

ートであることを特徴とする。但し、これらに限定するものではなく、その他、非対称鎖状カーボネートとしてはメチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート等が例示され、二重結合を有する環状カーボネートとしてはプロペンカーボネート等が例示される。

【0016】また、請求項7記載の発明は、請求項1、2、3、4、5又は6記載の発明において、前記有機電解液に、さらにエチレンカーボネートが含まれていることを特徴とする。

10 【0017】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態を、図1に基づいて、以下に説明する。

〔正極〕正極活物質としての LiCoO_2 と導電剤としての炭素とを重量比9:1で混合して得た混合物を、ポリフッ化ビニリデンの5重量% N-メチルピロリドン (NMP) 溶液に分散させてスラリーを調製し、このスラリーをドクターブレード法にて正極集電体としてのアルミニウム箔の両面に塗布した後、 150°C で2時間真空乾燥して正極を作製した。

20 【0018】〔負極〕黒鉛粉末 ($d_{002} = 3.37 \text{ \AA}$) を結着剤としてのポリフッ化ビニリデンの5重量% NMP溶液に分散させてスラリーを調製し、このスラリーをドクターブレード法にて負極集電体としての銅箔の両面に塗布した後、 150°C で2時間真空乾燥して負極を作製した。

30 【0019】〔有機電解液〕体積混合比率が30:70の割合で混合したエチレンカーボネート (EC) とメチルエチルカーボネート (MEC) に、エチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートとの総重量に対してビニレンカーボネート (VC) を1重量%の割合で添加して混合溶媒を作製し、更に、 LiPF_6 を1M (モル/リットル) の割合で溶かして有機電解液を調製した。

【0020】〔電池の作製〕以上の正負両極及び有機電解液を用いて本発明電池 (円筒形で、直径: 18 mm 、高さ: 65 mm) を作製した。なお、セパレータとしては、ポリプロピレン製の微多孔膜を使用し、これに先の有機電解液を含浸させた。

40 【0021】図1は作製した本発明電池を模式的に示す断面図であり、図示の本発明電池は、正極1、負極2、これら両電極を離間するセパレータ3、正極リード4、負極リード5、正極外部端子6、負極缶7などからなる。正極1及び負極2は、非水系電解液を注入されたセパレータ3を介して渦巻き状に巻き取られた状態で負極缶7内に収容されており、正極1は正極リード4を介して正極外部端子6に、また負極2は負極リード5を介して負極缶7に接続され、電池内部で生じた化学エネルギーを電気エネルギーとして外部へ取り出し得ようになっている。

50 【0022】尚、本発明は、炭素材料を負極材料として用いた場合に問題となっていた負極表面上でのエステル

交換反応を、当該有機電解液に二重結合を有する環状カーボネートを含有せしめることによって抑制し、もって保存特性及びサイクル特性の改善を実現したものである。それゆえ、正極材料、有機電解液の溶質などについては従来リチウムイオン電池用として提案され、或いは実用されている種々の材料を特に制限なく用いることが可能である。

【0023】正極材料（活物質）としては、上記 LiCoO_2 の他に、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiFeO_2 が例示され、また非水系電解液の溶質としては、上記 LiPF_6 の他に、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 が例示される。

【0024】

【実施例】〔第1実施例〕

（実施例1）実施例1としては、上記発明の実施の形態に示す電池を用いた。このようにして作製した電池を、以下、本発明電池A1と称する。

【0025】（実施例2～5）ビニレンカーボネートの添加割合を、各々0.05重量%、0.1重量%、5重量%及び10重量%とする他は、上記実施例1と同様に*20

*して電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、それぞれ本発明電池A2～A5と称する。

【0026】（比較例1）ビニレンカーボネートを添加しない他は、上記実施例1と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、比較電池X1と称する。

【0027】（実験1）本発明電池A1～A5及び比較電池X1について、初期の電池容量、高温保存後（60℃で20日間）の電池容量、及び500サイクル充放電した後の電池容量を調べたので、それらの結果を表1に示す。尚、充放電条件を下記に示す。

充電条件：所定の電流で充電終止電圧4.1Vまで充電した後、電圧を4.1Vに維持しつつ電流値を徐々に低下させ、電流値が27mAになった時点で充電を終了した。但し、3時間経過しても電流値が27mAを超えている場合には3時間で充電を終了した。

放電条件：所定の電流で放電終止電圧2.75Vまで放電した。

【0028】

【表1】

電池の種類	有機電解液の溶媒組成	初期の電池容量 上段:1C 下段:2C	高温保存後の電池容量 (1C)	サイクル後の電池容量 上段:1C 下段:2C
本発明電池A2	BC/MBC(30/70) VC:0.05重量%	1400mAh 1350mAh	850mAh	850mAh 800mAh
本発明電池A3	BC/MBC(30/70) VC:0.1重量%	1400mAh 1350mAh	1100mAh	900mAh 850mAh
本発明電池A1	BC/MBC(30/70) VC:1重量%	1400mAh 1350mAh	1200mAh	950mAh 900mAh
本発明電池A4	BC/MBC(30/70) VC:5重量%	1380mAh 1330mAh	1170mAh	920mAh 870mAh
本発明電池A5	BC/MBC(30/70) VC:10重量%	1200mAh 1150mAh	1000mAh	900mAh 850mAh
比較電池X1	BC/MBC(30/70) VC:無し	1400mAh 1350mAh	800mAh	800mAh 700mAh

【0029】表1から明らかなように、本発明電池A1～A5は比較電池X1に比べて、初期容量は略同等であるが、高温保存後の電池容量、及び500サイクル充放電した後の電池容量は格段に大きくなっていることが認められる。したがって、有機電解液の溶媒にビニレンカーボネートを含有させることが望ましいことを確認できる。

【0030】ただし、ビニレンカーボネートを除く有機電解液に対するビニレンカーボネートの割合（以下、単にビニレンカーボネートの割合と略する）が0.1重量%未満の本発明電池A2及びビニレンカーボネートの割合が5重量%を超える本発明電池A5は、ビニレンカーボネートの割合が0.1～5重量%の本発明電池A1、A3、A4に比べて高温保存後の電池容量、及び500サイクル充放電した後の電池容量が若干小さくなること

が認められる。したがって、ビニレンカーボネートの割合は、0.1～5重量%であることが望ましい。

【0031】（比較例2）メチルエチルカーボネートの代わりにジメチルカーボネート（DMC）を用いる他は、上記実施例1と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、比較電池X2と称する。

【0032】（比較例3）ビニレンカーボネートを添加しない他は、上記比較例2と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、比較電池X3と称する。

【0033】（比較例4）メチルエチルカーボネートの代わりにジエチルカーボネート（DEC）を用いる他は、上記実施例1と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、比較電池X4と称す

る。

【0034】（比較例5）ビニレンカーボネートを添加しない他は、上記比較例4と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、比較電池X5と称する。

【0035】（実験2）上記比較電池X2～X5について、初期の電池容量、高温保存後の電池容量、及び50＊

＊0サイクル充放電した後の電池容量を調べたので、それらの結果を表2に示す。尚、充放電条件は前記実験1と同様の条件である。また、比較の容易のために、本発明電池A1の結果についても表2に併せて示す。

【0036】

【表2】

電池の種類	有機電解液の溶媒組成	初期の電池容量 上段:1C 下段:2C	高温保存後の電池容量 (1C)	サイクル後の電池容量 上段:1C 下段:2C
本発明電池A1	BC/MBC(30/70) VC:1重量%	1400mAh 1350mAh	1200mAh	950mAh 900mAh
比較電池X2	BC/DMC(30/70) VC:1重量%	1400mAh 1330mAh	1190mAh	900mAh 850mAh
比較電池X3	BC/DMC(30/70) VC:無し	1400mAh 1330mAh	1190mAh	790mAh 690mAh
比較電池X4	BC/DEC(30/70) VC:1重量%	1400mAh 1300mAh	1090mAh	880mAh 820mAh
比較電池X5	BC/DEC(30/70) VC:無し	1400mAh 1300mAh	1090mAh	760mAh 620mAh

【0037】表2から明らかなように、比較電池X2、X4は、比較電池X3、X5に比べれば、高温保存後の電池容量、及び500サイクル充放電した後の電池容量が大きくなっているが、本発明電池A1に比べると両電池容量とも小さいことが認められる。したがって、メチルエチルカーボネート等の非対称鎖状カーボネートの代わりにジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の対称鎖状カーボネートを用いた場合には、本発明の効果は十分に発揮されないことが確認できる。

【0038】（実施例6）有機電解液として、体積混合比率が30:40:30の割合で混合したエチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートとジメチルカーボネートに、これらの総重量に対してビニレンカーボネートを1重量%の割合で添加したものを用いる他は、前記実施例1と同様にして電池を作製した。このようにして※

※作製した電池を、以下、本発明電池A6と称する。

【0039】（比較例6）ビニレンカーボネートを添加しない他は、上記実施例6と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、比較電池X6と称する。

【0040】（実験3）上記本発明電池A6及び比較電池X6について、初期の電池容量、高温保存後の電池容量、及び500サイクル充放電した後の電池容量を調べたので、それらの結果を表3に示す。尚、充放電条件は前記実験1と同様の条件である。また、比較の容易のために、本発明電池A1の結果についても表3に併せて示す。

【0041】

【表3】

電池の種類	有機電解液の溶媒組成	初期の電池容量 上段:1C 下段:2C	高温保存後の電池容量 (1C)	サイクル後の電池容量 上段:1C 下段:2C
本発明電池A1	BC/MBC(30/70) VC:1重量%	1400mAh 1350mAh	1200mAh	950mAh 900mAh
本発明電池A6	EC/MBC/DMC(30/40/30) VC:1重量%	1400mAh 1370mAh	1200mAh	920mAh 870mAh
比較電池X6	EC/MBC/DMC(30/40/30) VC:無し	1400mAh 1370mAh	800mAh	780mAh 680mAh

【0042】表3から明らかなように、本発明電池A6は、比較電池X6に比べて、高温保存後の電池容量、及び500サイクル充放電した後の電池容量が大きくなっており、本発明電池A1と略同等の性能を有することが認められる。したがって、有機電解液にジメチルカーボネート等の対称鎖状カーボネートを含んでいても、メチ

ルエチルカーボネート等の非対称鎖状カーボネートを含んでいれば、本発明の効果は十分に発揮されることが確認できる。

【0043】（実施例7～13）エチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートとの体積比率を、それぞれ10:90、20:80、50:50、70:30、8

0:20、90:10、95:5とする他は、上記実施例1と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、それぞれ本発明電池A7~A13と称する。

【0044】(実験4) 上記本発明電池A7~A13について、初期の電池容量、高温保存後の電池容量、及び*

*500サイクル充放電した後の電池容量を調べたので、それらの結果を表4に示す。尚、充放電条件は前記実験1と同様の条件である。また、本発明電池A1の結果についても表4に併せて示す。

【0045】

【表4】

電池の種類	有機電解液の溶媒組成	初期の電池容量 上段:1C 下段:2C	高温保存後の電池容量 (1C)	サイクル後の電池容量 上段:1C 下段:2C
本発明電池A7	EC/MEC(10/90) VC:1重量%	1200mAh 1000mAh	1050mAh	850mAh 800mAh
本発明電池A8	EC/MEC(20/80) VC:1重量%	1400mAh 1350mAh	1200mAh	880mAh 820mAh
本発明電池A1	EC/MEC(30/70) VC:1重量%	1400mAh 1350mAh	1200mAh	950mAh 900mAh
本発明電池A9	EC/MEC(50/50) VC:1重量%	1400mAh 1330mAh	1200mAh	945mAh 890mAh
本発明電池A10	EC/MEC(70/30) VC:1重量%	1400mAh 1300mAh	1200mAh	920mAh 860mAh
本発明電池A11	EC/MEC(80/20) VC:1重量%	1400mAh 1250mAh	1200mAh	850mAh 600mAh
本発明電池A12	EC/MEC(90/10) VC:1重量%	1350mAh 1200mAh	1150mAh	750mAh 700mAh
本発明電池A13	EC/MEC(95/5) VC:1重量%	1100mAh 900mAh	900mAh	650mAh 600mAh

【0046】表4から明らかなように、本発明電池A1、A8~A12は、本発明電池A7、A13に比べて、高温保存後の電池容量、及び500サイクル充放電した後の電池容量が大きくなっていることが認められる。したがって、エチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートとの体積比率は、20:80~90:10

※(002)面におけるd値(d_{002})がそれぞれ3.40Å、3.45Åの黒鉛系炭素材料を用いた他は、上記実施例1と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、それぞれ比較電池X7、X8と称する。

【0047】(実施例14) 負極材料として、格子面(002)面におけるd値(d_{002})が3.35Åの黒鉛系炭素材料を用いた他は、上記実施例1と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、本発明電池A14と称する。

【0048】(比較例7、8) 負極材料として、格子面※

【0049】(実験5) 上記本発明電池A14及び比較電池X7、X8について、初期の電池容量、高温保存後の電池容量、及び500サイクル充放電した後の電池容量を調べたので、それらの結果を表5に示す。尚、充放電条件は前記実験1と同様の条件である。また、本発明電池A1の結果についても表5に併せて示す。

【0050】

【表5】

電池の種類	d_{002} 値	初期の電池容量 上段:1C 下段:2C	高温保存後の電池容量 (1C)	サイクル後の電池容量 上段:1C 下段:2C
本発明電池A15	3.35Å	1400mAh 1350mAh	1200mAh	950mAh 900mAh
本発明電池A1	3.37Å	1400mAh 1350mAh	1200mAh	950mAh 900mAh
比較電池X7	3.40Å	1380mAh 1330mAh	1180mAh	900mAh 820mAh
比較電池X8	3.45Å	1100mAh 900mAh	900mAh	600mAh 450mAh

【0051】表5から明らかなように、本発明電池A1、A13は、比較電池X7、X8に比べて、高温保存

後の電池容量、及び500サイクル充放電した後の電池容量が大きくなっていることが認められる。したがっ

て、格子面(002)面におけるd値(d_{002})は、
3.40Å未満であることが望ましいことを確認でき
る。

【0052】〔第2実施例〕

(実施例1)メチルエチルカーボネートの代わりに、メ
チルプロピルカーボネート(MPC)を用いる他は、前
記第1実施例の実施例1と同様にして電池を作製した。
このようにして作製した電池を、以下、本発明電池B1
と称する。

【0053】(実施例2～5)ビニレンカーボネートの 10
添加割合を、各々0.05重量%、0.1重量%、5重
量%及び10重量%とする他は、上記実施例1と同様に
して電池を作製した。このようにして作製した電池を、*

*以下、それぞれ本発明電池B2～B5と称する。

【0054】(比較例1)ビニレンカーボネートを添加
しない他は、上記実施例1と同様にして電池を作製し
た。このようにして作製した電池を、以下、比較電池Y
1と称する。

【0055】(実験1)本発明電池B1～B5及び比較
電池Y1について、初期の電池容量、高温保存後の電池
容量、及び500サイクル充放電した後の電池容量を調
べたので、それらの結果を表6に示す。尚、充放電条件
は前記第1実施例の実験1と同様の条件である。

【0056】

【表6】

電池の種類	有機電解液の溶媒組成	初期の電池容量 上段:1C 下段:2C	高温保存後の電池容量 (1C)	サイクル後の電池容量 上段:1C 下段:2C
本発明電池 B2	BC/MPC(30/70) VC:0.05重量%	1300mAh 1240mAh	730mAh	750mAh 640mAh
本発明電池 B3	BC/MPC(30/70) VC:0.1重量%	1300mAh 1290mAh	970mAh	840mAh 800mAh
本発明電池 B1	BC/MPC(30/70) VC:1重量%	1290mAh 1230mAh	1100mAh	890mAh 840mAh
本発明電池 B4	BC/MPC(30/70) VC:5重量%	1100mAh 1050mAh	950mAh	850mAh 800mAh
本発明電池 B5	BC/MPC(30/70) VC:10重量%	1000mAh 750mAh	800mAh	750mAh 710mAh
比較電池 Y1	BC/MPC(30/70) VC:無し	1300mAh 1240mAh	700mAh	700mAh 620mAh

【0057】表6から明らかなように、本発明電池B1
～B5は比較電池Y1に比べて、初期容量は略同等であ
るが、高温保存後の電池容量、及び500サイクル充放
電した後の電池容量は格段に大きくなっていることが認
められる。したがって、有機電解液の溶媒にビニレンカ
ーボネートを含有させることが望ましいことが確認でき
る。

【0058】ただし、ビニレンカーボネートを除く有機
電解液に対するビニレンカーボネートの割合(以下、単
にビニレンカーボネートの割合と略する)が0.1重量
%未満の本発明電池B2及びビニレンカーボネートの割
合が5重量%を超える本発明電池B5は、ビニレンカー
ボネートの割合が0.1～5重量%の本発明電池B1、
B3、B4に比べて高温保存後の電池容量、及び500
サイクル充放電した後の電池容量が若干小さくなること
が認められる。したがって、ビニレンカーボネートの割
合は、0.1～5重量%であることが望ましい。

【0059】(実施例6)有機電解液として、体積混合
比率が30:40:30の割合で混合したエチレンカー

ボネートとメチルプロピルカーボネートとジメチルカー
ボネートに、これらの総重量に対してビニレンカーボネ
ートを1重量%の割合で添加したものをを用いる他は、前
記実施例1と同様にして電池を作製した。このようにし
て作製した電池を、以下、本発明電池B6と称する。

【0060】(比較例2)ビニレンカーボネートを添加
しない他は、上記実施例6と同様にして電池を作製し
た。このようにして作製した電池を、以下、比較電池Y
2と称する。

【0061】(実験3)上記本発明電池B6及び比較電
池Y2について、初期の電池容量、高温保存後の電池容
量、及び500サイクル充放電した後の電池容量を調べ
たので、それらの結果を表7に示す。尚、充放電条件は
前記実験1と同様の条件である。また、比較の容易のため
に、本発明電池B1の結果についても表3に併せて示す。

【0062】

【表7】

電池の種類	有機電解液の溶媒組成	初期の電池容量 上段:1C 下段:2C	高温保存後の電池容量 (1C)	サイクル後の電池容量 上段:1C 下段:2C
本発明電池 B 1	EC/MPC(30/70) VC:1重量%	1290mAh 1230mAh	1100mAh	890mAh 840mAh
本発明電池 B 6	EC/MPC/DMC(30/40/30) VC:1重量%	1330mAh 1290mAh	1100mAh	830mAh 770mAh
比較電池 Y 2	EC/MPC/DMC(30/40/30) VC:無し	1350mAh 1310mAh	750mAh	720mAh 660mAh

【0063】表7から明らかなように、本発明電池B6は、比較電池Y6に比べて、高温保存後の電池容量、及び500サイクル充放電した後の電池容量が大きくなっており、本発明電池B1と略同等の性能を有することが認められる。したがって、有機電解液にジメチルカーボネート等の対称鎖状カーボネートを含んでいても、メチルプロピルカーボネート等の非対称鎖状カーボネートを含んでいれば、本発明の効果は十分に発揮されることが確認できる。

【0064】(実施例7～13)エチレンカーボネートとメチルプロピルカーボネートとの体積比率を、それぞれ10:90、20:80、50:50、70:30、*

10*80:20、90:10、95:5とする他は、上記実施例1と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、それぞれ本発明電池B7～B13と称する。

【0065】(実験4)上記本発明電池B7～B13について、初期の電池容量、高温保存後の電池容量、及び500サイクル充放電した後の電池容量を調べたので、それらの結果を表8に示す。尚、充放電条件は前記実験1と同様の条件である。また、本発明電池B1の結果についても表8に併せて示す。

【0066】

【表8】

電池の種類	有機電解液の溶媒組成	初期の電池容量 上段:1C 下段:2C	高温保存後の電池容量 (1C)	サイクル後の電池容量 上段:1C 下段:2C
本発明電池 B 7	EC/MPC(10/90) VC:1重量%	1080mAh 870mAh	980mAh	720mAh 680mAh
本発明電池 B 8	EC/MPC(20/80) VC:1重量%	1250mAh 1200mAh	1080mAh	850mAh 800mAh
本発明電池 B 1	EC/MPC(30/70) VC:1重量%	1290mAh 1230mAh	1100mAh	890mAh 840mAh
本発明電池 B 9	EC/MPC(50/50) VC:1重量%	1290mAh 1220mAh	1090mAh	880mAh 830mAh
本発明電池 B 10	EC/MPC(70/30) VC:1重量%	1290mAh 1200mAh	1070mAh	860mAh 810mAh
本発明電池 B 11	EC/MPC(80/20) VC:1重量%	1290mAh 1170mAh	1050mAh	770mAh 700mAh
本発明電池 B 12	EC/MPC(90/10) VC:1重量%	1200mAh 1070mAh	1030mAh	710mAh 680mAh
本発明電池 B 13	EC/MPC(95/5) VC:1重量%	1000mAh 780mAh	800mAh	550mAh 500mAh

【0067】表8から明らかなように、本発明電池B1、B8～B12は、本発明電池B7、B13に比べて、高温保存後の電池容量、及び500サイクル充放電した後の電池容量が大きくなっていることが認められる。したがって、エチレンカーボネートとメチルプロピルカーボネートとの体積比率は、20:80～90:10であることが望ましいことを確認できる。

【0068】(実施例14)負極材料として、格子面(002)面におけるd値(d_{002})が3.35Åの黒鉛系炭素材料を用いた他は、上記実施例1と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を、以

40 下、本発明電池B14と称する。

【0069】(比較例3、4)負極材料として、格子面(002)面におけるd値(d_{002})がそれぞれ3.40Å、3.45Åの黒鉛系炭素材料を用いた他は、上記実施例1と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、それぞれ比較電池Y3、Y4と称する。

【0070】(実験5)上記本発明電池B14及び比較電池Y3、Y4について、初期の電池容量、高温保存後の電池容量、及び500サイクル充放電した後の電池容量を調べたので、それらの結果を表9に示す。尚、充放

電条件は前記実験 1 と同様の条件である。また、本発明 * 【0071】
電池 B 1 の結果についても表 9 に併せて示す。 * 【表 9】

電池の種類	d_{002} 値	初期の電池容量 上段:1C 下段:2C	高温保存後の電池容量 (1C)	サイクル後の電池容量 上段:1C 下段:2C
本発明電池 B 1 5	3.35 Å	1290mAh 1230mAh	1100mAh	890mAh 840mAh
本発明電池 B 1	3.37 Å	1290mAh 1230mAh	1100mAh	890mAh 840mAh
比較電池 Y 3	3.40 Å	1260mAh 1200mAh	1050mAh	850mAh 790mAh
比較電池 Y 4	3.45 Å	950mAh 780mAh	700mAh	600mAh 550mAh

【0072】表 9 から明らかなように、本発明電池 B 1、B 1 3 は、比較電池 Y 7、Y 8 に比べて、高温保存後の電池容量、及び 500 サイクル充放電した後の電池容量が大きくなっていることが認められる。したがって、格子面 (002) 面における d 値 (d_{002}) は、3.40 Å 未満であることが望ましいことを確認できる。

【0073】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、負極表面上に不導体皮膜が形成されるのを抑制することが

できるので、初期特性を低下させることなく、保存特性とサイクル特性とを飛躍的に向上させることができるといった優れた効果を奏する。

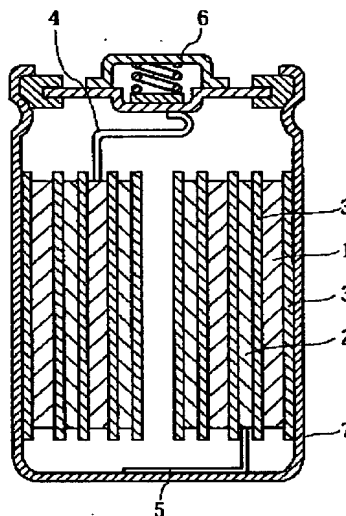
【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明電池の断面図である。

【符号の説明】

- 20 1 正極
2 負極
3 セパレータ

【図 1】



【手続補正書】

【提出日】平成 10 年 1 月 30 日

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項 1

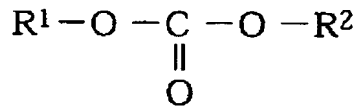
【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項 1】正極と、格子面 (002) 面における d 値 (d_{002}) が 3.40 Å 未満の黒鉛系炭素材料を負極材料とする負極と、有機電解液とを備えるリチウムイオン電池において、前記有機電解液の溶媒として、下記化 1 に示す非対称鎖状カーボネートと、下記化 2 に示す二重結合を有する環

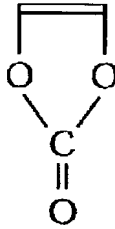
状カーボネートとが含まれていることを特徴とするリチウムイオン電池。

【化 1】



〔但し、 R^1 及び R^2 はアルキル基を表し、且つ $\text{R}^1 \neq \text{R}^2$ である。〕

【化 2】



【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項 6

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項 6】 前記非対称鎖状カーボネートがメチルエチルカーボネート又はメチルプロピルカーボネートであり、前記二重結合を有する環状カーボネートがビニレンカーボネートである、請求項 1、2、3、4 又は 5 記載のリチウムイオン電池。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

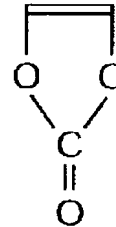
【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正内容】

【0008】

【化 4】



【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正内容】

【0015】また、請求項 6 記載の発明は、請求項 1、2、3、4 又は 5 記載の発明において、前記非対称鎖状カーボネートがメチルエチルカーボネート又はメチルプロピルカーボネートであり、前記二重結合を有する環状カーボネートがビニレンカーボネートであることを特徴とする。但し、これらに限定するものではなく、その他、非対称鎖状カーボネートとしてはエチルプロピルカーボネート等が例示され、二重結合を有する環状カーボネートとしてはプロペンカーボネート等が例示される。